

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2869606号

(45) 発行日 平成11年(1999) 3月10日

(24) 登録日 平成11年(1999) 1月8日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 10/06

C 0 8 F 10/06

8/50

8/50

C 0 8 J 3/24

C E S

C 0 8 J 3/24

C E S

C 0 8 L 23/10

C 0 8 L 23/10

請求項の数10(全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平4-339673

(22) 出願日

平成4年(1992)11月26日

(65) 公開番号

特開平6-157666

(43) 公開日

平成6年(1994)6月7日

審査請求日

平成8年(1996)12月11日

(73) 特許権者

000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者

齋藤 純

千葉県袖ヶ浦市長浦駅前4丁目15番地の14

(72) 発明者

川添 俊次

千葉県市原市能満1031の8

(72) 発明者

菊川 伸午

千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地

(74) 代理人

弁理士 野中 克彦

審査官

杉原 進

(56) 参考文献

特開 平4-348113 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高熔融張力ポリプロピレンおよびその製造方法と成形品

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分岐度指数が実質的に1である直鎖状の結晶性ポリプロピレンであって、かつ (A) 230℃における熔融張力 (MS) とテトラリン中で135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、 $10g (MS) > 4.24 \times 10g [\eta] - 0.843$ で示される関係、および

(B) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定した結晶化温度 (Tc) と融点 (Tm) とが、 $(Tc) > 0.784 \times (Tm) - 4.00$ で示される関係を満たし、

(C) 沸騰キシレン抽出残率が1重量%以下、であること 10

を特徴とする高熔融張力ポリプロピレン。
【請求項2】 結晶性ポリプロピレンがプロピレン単重合体である請求項1に記載の高熔融張力ポリプロピレン。

【請求項3】 結晶性ポリプロピレンがプロピレン以外

2

のオレフィン重合単位を10重量%以下含んでいるプロピレン-オレフィンランダム共重合体である請求項1に記載の高熔融張力ポリプロピレン。

【請求項4】 不活性ガス雰囲気下において、直鎖状の結晶性ポリプロピレン100gに対して、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート1~10ミリモルを添加混合し、70~150℃の温度条件下で10分間~3時間反応させた後、熔融混練することを特徴とする、分岐度指数が実質的に1である直鎖状の結晶性ポリプロピレンであって、かつ (A) 230℃における熔融張力 (MS) とテトラリン中で135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、 $10g (MS) > 4.24 \times 10g [\eta] - 0.843$ で示される関係、および (B) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定した結晶化温度 (Tc) と融点 (Tm) とが、 $(Tc) > 0.784 \times (T$

m) - 4.00 で示される関係を満たし、(C) 沸騰キシレン抽出残率が 1 重量%以下、である高溶融張力ポリプロピレンを製造する方法。

【請求項 5】 結晶性ポリプロピレンがプロピレン単独重合体である請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 結晶性ポリプロピレンがプロピレン以外のオレフィン重合単位を 10 重量%以下含んでいるプロピレン-オレフィンランダム共重合体である請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】 結晶性ポリプロピレンとジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの反応後、引き続いて不活性ガス雰囲気下において、100~150℃にて 10 分間~3 時間加熱後処理することを含む請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】 分岐度指数が実質的に 1 である直鎖状の結晶性ポリプロピレンであって、かつ (A) 230℃における溶融張力 (MS) とテトラリン中で 135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、 $10g(MS) > 4.24 \times 10g[\eta] - 0.843$ で示される関係、および

(B) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定した結晶化温度 (Tc) と融点 (Tm) とが、 $(Tc) > 0.784 \times (Tm) - 4.00$ で示される関係を満たし、

(C) 沸騰キシレン抽出残率が 1 重量%以下、である高溶融張力ポリプロピレンを用いてなる成形品。

【請求項 9】 結晶性ポリプロピレンがプロピレン単独重合体である請求項 8 に記載の成形品。

【請求項 10】 結晶性ポリプロピレンがプロピレン以外のオレフィン重合単位を 10 重量%以下含んでいるプロピレン-オレフィンランダム共重合体である請求項 8 に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高溶融張力ポリプロピレンに関する。さらに詳しくは、溶融張力と結晶化温度が高く、剛性および成形性に優れ、しかも成形品として使用した後、再溶融してリサイクル使用することも可能である高溶融張力ポリプロピレン、およびその製造方法と成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 結晶性ポリプロピレンは、機械的性質、耐薬品性等に優れ、また経済性ととのバランスにおいて極めて有用なため各成形分野に広く用いられている。しかしながら、溶融張力が小さく、また結晶化温度が低いため、中空成形、発泡成形、押し出し成形等の成形性に劣っている。

【0003】 結晶性ポリプロピレンの溶融張力や結晶化温度を高くする方法として、溶融状態下において、結晶性ポリプロピレンに有機過酸化物と架橋助剤を反応させる方法 (特開昭 59-93711 号公報、特開昭 61-152754 号公報) があるが、架橋助剤を使用するた

め得られる改質ポリプロピレンに臭気が残留する問題があった。また溶融張力の向上も不十分であり、溶融張力を上げるため有機過酸化物と架橋助剤の添加量を増やすとゲルが発生してしまうので成形性が悪化するほか、再溶融してリサイクル使用することも不可能であった。

【0004】 一方、特開平 2-298536 号公報には、半結晶性ポリプロピレンに低分解温度過酸化物を酸素不存在下で反応させて、自由端鎖分岐を有しゲルを含まないポリプロピレンを得る方法が開示されているが、得られるポリプロピレンの溶融張力の向上は不十分なものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記したように、公知発明の方法で得られたポリプロピレンは溶融張力と結晶化温度の向上において不十分である外、臭気を有していたり、ゲルを含んでいるため成形品として使用した後、再溶融してリサイクル使用することが不可能であるとの課題を有していた。

【0006】 本発明者等は、上記公知発明の有する課題を解決し、中空成形、発泡成形、押し出し成形等に適したポリプロピレン、およびその製造方法について鋭意研究した。その結果、特定の有機過酸化物を特定条件下においてポリプロピレンと反応させ、更に溶融混練することによって、特定の構造と性質を有する高溶融張力ポリプロピレンを得、該高溶融張力ポリプロピレンを成形品として使用すれば先願発明の有する課題を解決することを見出し、本発明に至った。

【0007】 上記の説明から明らかなように本発明の目的は、溶融張力と結晶化温度が高く、剛性および成形性に優れ、しかも成形品として使用した後、再溶融してリサイクル使用することも可能である高溶融張力ポリプロピレン、およびその製造方法、更に該高溶融張力ポリプロピレンを用いてなる成形品を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は以下の (1) ないし (10) の各構成を有する。

(1) 分岐度指数が実質的に 1 である直鎖状の結晶性ポリプロピレンであって、かつ (A) 230℃における溶融張力 (MS) とテトラリン中で 135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、 $10g(MS) > 4.24 \times 10g[\eta] - 0.843$ で示される関係、および (B) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定した結晶化温度 (Tc) と融点 (Tm) とが、 $(Tc) > 0.784 \times (Tm) - 4.00$ で示される関係を満たし、(C) 沸騰キシレン抽出残率が 1 重量%以下、であることを特徴とする高溶融張力ポリプロピレン。

【0009】 (2) 結晶性ポリプロピレンがプロピレン単独重合体である前記 (1) に記載の高溶融張力ポリプロピレン。

【0010】 (3) 結晶性ポリプロピレンがプロピレン

以外のオレフィン重合単位を10重量%以下含んでいるプロピレン-オレフィンランダム共重合体である前記

(1)に記載の高溶融張力ポリプロピレン。

【0011】(4)不活性ガス雰囲気下において、直鎖状の結晶性ポリプロピレン100gに対して、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート1~10ミルモルを添加混合し、70~150℃の温度条件下で10分間~3時間反応させた後、溶融混練することを特徴とする、分岐度指数が実質的に1である直鎖状の結晶性ポリプロピレンであって、かつ(A)230℃における溶融張力(MS)とテトラリン中で135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、 $\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.843$ で示される関係、および(B)示差走査型熱量計(DSC)により測定した結晶化温度(T_c)と融点(T_m)とが、 $(T_c) > 0.784 \times (T_m) - 4.00$ で示される関係を満たし、(C)沸騰キシレン抽出残量が1重量%以下、である高溶融張力ポリプロピレンを製造する方法。

【0012】(5)結晶性ポリプロピレンがプロピレン単独重合体である前記(4)に記載の方法。

【0013】(6)結晶性ポリプロピレンがプロピレン以外のオレフィン重合単位を10重量%以下含んでいるプロピレン-オレフィンランダム共重合体である前記(4)に記載の方法。

【0014】(7)結晶性ポリプロピレンとジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの反応後、引き続いて不活性ガス雰囲気下において、100~150℃にて10分間~3時間加熱後処理することを含む前記(4)に記載の方法。

【0015】(8)分岐度指数が実質的に1である直鎖状の結晶性ポリプロピレンであって、かつ

(A)230℃における溶融張力(MS)とテトラリン中で135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、 $\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.843$ で示される関係、および

(B)示差走査型熱量計(DSC)により測定した結晶化温度(T_c)と融点(T_m)とが、 $(T_c) > 0.784 \times (T_m) - 4.00$ で示される関係を満たし、

(C)沸騰キシレン抽出残量が1重量%以下、

である高溶融張力ポリプロピレンを用いてなる成形品。

【0016】(9)結晶性ポリプロピレンがプロピレン単独重合体である前記(8)に記載の方法。

【0017】(10)結晶性ポリプロピレンがプロピレン以外のオレフィン重合単位を10重量%以下含んでいるプロピレン-オレフィンランダム共重合体である前記(8)に記載の成形品。

【0018】本発明の構成について以下に詳述する。なお、本発明のポリプロピレンはプロピレン単独重合体のみならず、プロピレン以外のオレフィン重合単位を10重量%以下含んでいるプロピレン-オレフィンランダム

共重合体も包含しており、以下ポリプロピレンとの記述はこうした意味で用いる。

【0019】本発明のポリプロピレンは分岐度指数が実質的に1である直鎖状の結晶性ポリプロピレンである。分岐度指数とは長鎖分岐の程度を示すが、一般的には下記の式により定義される。

$$\text{分岐度指数}(g) = [\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$$

ここで、 $[\eta]_{br}$ は分岐ポリプロピレンの固有粘度であり、本明細書では実際試料の測定値 $[\eta]_{as}$ である。

また、 $[\eta]_{lin}$ は重量平均分子量が同じの従来公知の通常の方法で得られる直鎖状の結晶性ポリプロピレンの固有粘度である。上記の固有粘度の比が非直鎖ポリマーの分岐度を示し、長鎖分岐が存在する場合は1未満となる。

【0020】なお、固有粘度の測定は、テトラリンに溶解した試料について135℃において測定した。また、重量平均分子量は、M. L. McConnellによってAmerican Laboratory, May, 63-75(1978)に発表されている方法、即ち、低角度レーザー光散乱光度測定法で測定した。

【0021】上記方法に従って、本発明者が通常公知の重合方法により得られた、直鎖状ポリプロピレンについて測定したところ、固有粘度 $[\eta]_{lin}$ と重量平均分子量(Mw)との間には、次式

$$\log[\eta]_{lin} = 0.890 \times \log(Mw) - 4.67$$

の関係にあることが示されたので、分岐度指数の算出には、試料について実測した重量平均分子量(Mw)_{as}を上式の(Mw)に代入して、同一重量平均分子量の直鎖状ポリプロピレンの固有粘度 $[\eta]_{lin}$ を求め、この値から分岐度指数を計算した。

【0022】本発明のポリプロピレンは、上記の定義および測定方法による分岐度指数が実質的に1であり、長鎖分岐構造を有しない。なお、実質的に1であるということは、長鎖分岐があったとしても上記方法による検出限界以下であること、および上記の方法で同一試料を繰り返し測定した場合の統計上の誤差の範囲を含めた1という意味を含んでいる。従って実質的な値としては0.95~1.05程度の値を示す。分岐度指数が実質的に1であることから、後述する本発明のポリプロピレンの有する特徴的な特性以外は、従来公知の直鎖状ポリプロピレンと同様な性質を有するため、従来の公知の直鎖状ポリプロピレンに使用している成形方法や装置がそのまま使用可能であるという特徴を有する。

【0023】更に、本発明のポリプロピレンは以下に示す3項目の必須要件がある。即ち、(A)230℃における溶融張力(MS)とテトラリン中で135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、 $\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.843$ で示される関係、および(B)示差走査型熱量計(DSC)により測定した結晶

化温度 (T_c) と融点 (T_m) とが、 $(T_c) > 0.784 \times (T_m) - 4.00$ で示される関係を満たし、

(C) 沸騰キシレン抽出残量が1重量%以下、を満たしていることが特徴である。

【0024】本発明の目的を達成するために必要なポリプロピレンの熔融張力は、上記したように、230℃における熔融張力 (MS) とテトラリン中で135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、 $\log (MS) > 4.24 \times \log [\eta] - 0.843$ で示される関係、より好ましくは $\log (MS) > 4.24 \times \log [\eta] - 0.570$ で示される関係にあることが必要である。

【0025】ここで、230℃における熔融張力 (MS) は、(株) 東洋精機製作所製メルトテンションテスター2型を用いて、装置内にてポリプロピレンを230℃に加熱し、熔融ポリプロピレンを直径2.095mmのノズルから20mm/分の速度で23℃の大気中に押し出してストランドとし、このストランドを3.14m/分の速度で引き取る際の糸状ポリプロピレンの張力を測定し、熔融張力 (MS) とした。

【0026】また、本発明の目的を達成するために必要なポリプロピレンの結晶化温度は、上記したように、示差走査型熱量計 (DSC) により測定した結晶化温度 (T_c) と融点 (T_m) とが、 $(T_c) > 0.784 \times (T_m) - 4.00$ で示される関係、より好ましくは $(T_c) > 0.784 \times (T_m) - 3.00$ で示される関係を満たしていることが必要である。この関係を満たさないと結晶化が遅いために、本発明のポリプロピレンの良好な成形性の特徴が失われる。

【0027】結晶化温度 (T_c) と融点 (T_m) は、パーキン・エルマー社製のDSC7型示差走査熱量分析計を用いてポリプロピレンを室温から30℃/分の昇温条件下230℃まで昇温し、同温度にて10分間保持後、-20℃/分にて-20℃まで降温し、同温度にて10分間保持した後、20℃/分の昇温条件下で融解時の最大ピークを示す温度を融点 (T_m) とした。更に該融点ピークが現れた後も引き続いて同条件で230℃まで昇温し、同温度にて10分間保持後、-80℃/分にて150℃まで降温し、150℃からは-5℃/分にて降温しながら結晶化時の最大ピークを示す温度を結晶化温度 (T_c) とした。

【0028】更に、本発明のポリプロピレンは上記したように沸騰キシレン抽出残率が1重量%以下、より好ましくは0.6重量%以下であることが必要である。該抽出残率が多いと成形性が悪化する他、成形品として使用した後、再溶解してリサイクル使用することが極めて困難となる。

【0029】沸騰キシレン抽出残率は、ソックスレー抽出器を用いてポリプロピレン1gを200メッシュの金網にいれ、p-キシレン200mlを用い沸騰キシレンで6時間抽出し、ついで抽出残分を乾燥秤量して、(抽

出残分重量/抽出前重量) $\times 100\%$ として算出した。

【0030】なお、本発明のポリプロピレンは上記の特徴の他に、X線回折法により測定された結晶化度が10%以上であり、またテトラリン中で135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ が0.5~5dl/g、特に好ましくは0.7~4dl/g、重量平均分子量 (M_w) が8万~110万、特に好ましくは12万~85万、更に分子量分布の尺度である。重量平均分子量/数平均分子量の値が3~7、特に好ましくは3.5~7である付随的な特徴を有している。

【0031】次に、上述した本発明のポリプロピレンを製造する方法について説明する。本発明のポリプロピレンの製造に用いる結晶性ポリプロピレンは、X線回折法により測定された結晶化度が10%以上である結晶性ポリプロピレンであり、好ましくはテトラリン中で135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ が0.5~5dl/g、特に好ましくは0.7~4dl/gのものが成形性の面から望ましい。また、プロピレンの単独重合体のみならずプロピレン以外のオレフィン、例えばエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等の直鎖モノオレフィン類、4-メチルペンテン-1、2-メチルペンテン-1等の枝鎖モノオレフィン類、更にはスチレン等とプロピレンとのランダム共重合体も使用可能である。共重合体を用いる際、プロピレン以外のオレフィンは1種類に限らず、2種類以上含まれていてもさしつかえない。具体的には、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ヘキセン-1共重合体、プロピレン-オクテン-1共重合体、プロピレン-4-メチルペンテン-1共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体等があげられる。この時、プロピレン以外のオレフィン重合単位は10重量%以下であることが必要である。10重量%を超えると、得られるポリプロピレン中にゲルが発生し、本発明の範囲外となる。

【0032】このような結晶性ポリプロピレンは、チタン触媒成分 (三塩化チタンを主成分とする固体組成物、若しくは塩化マグネシウム化合物等の担体に四塩化チタンを担持せしめた固体組成物) と有機アルミニウム化合物を組合せ、また場合によって、エーテル類、エステル類、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物等の分子内に酸素、窒素、燐、硫黄のいずれかの原子を有する電子供与体成分を触媒の第三成分として更にくみあわせた、いわゆるチーグラー・ナッタ触媒を用いて、プロピレンの重合を不活性溶媒で行うスラリー重合、プロピレン自身を溶媒とするバルク重合、またプロピレンガスを主体とする気相で行う気相重合による公知の方法によって得られる。

【0033】また、本発明に用いる結晶性ポリプロピレンの形態としては、パウダー、ペレット、フィルム、シ

ート等の形態のものが用いられるが、反応効率上および商業生産上の理由から、前述した各種の方法によって得られた重合工程終了直後でペレット化される前の状態のパウダーが好ましい形態である。該パウダーの平均粒径としては、 $50\mu\text{m}$ ～ 1mm 程度のものが用いられる。反応効率上、粒径が小さい方が好ましいが、粉体流動性の面からは粒径が大きい方が好ましいので、適宜目的に応じた粒径のものを使用するのが好ましい。

【0034】本発明において結晶性ポリプロピレンに反応させるジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートは、半減期が1分間の時での分解温度が 92°C 、半減期が1時間の時での分解温度が 60°C を示す有機過酸化化物である。後述する実施例で明らかなように同様な分解温度を有する同様なパーカーボネート類を使用しても本発明の目的を達成できない。

【0035】ポリプロピレンに添加混合する際には、取扱上、また反応を均一に行う為に、トルエン、キシレン、イソパラフィン、オクタン、デカン等の炭化水素溶媒に代表される不活性溶媒に希釈したものを用いるのが便利である。溶媒中のジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート濃度は $10\sim 90$ 重量%程度のものが用いられる。

【0036】本発明の方法における結晶性ポリプロピレンとジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの反応は、反応容器中で窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下において、まず結晶性ポリプロピレンにジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを添加混合する。この時の温度は 40°C 以下 0°C 以上が望ましい。また、十分に混合するように攪拌することが望ましい。添加量としては結晶性ポリプロピレン 100g に対して、 $1\sim 10$ ミリモルが望ましく、特に $2\sim 10$ ミリモルが望ましい。使用量が少ないと改質の効果が不十分であり、また多すぎても効果の向上が望めないだけでなく臭気が残留したり、経時劣化の大きい不安定なポリプロピレンとなってしまう。

【0037】混合された、結晶性ポリプロピレンとジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートは引き続いて、反応容器中で不活性ガス雰囲気下、必要に応じて攪拌条件下において、 $70\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $75\sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度下で5分間～5時間、好ましくは10分間～3時間反応させる。

【0038】反応後、反応容器から取り出し、更に熔融混練して本発明のポリプロピレンが得られる。熔融混練は公知の熔融混練方法が用いられる。例えば、一軸押出機、二軸押出機、これらとギヤポンプを組み合わせた押出機、ブラベンダー、バンバリーミキサー等を用いて、ポリプロピレンの融点以上の温度にて10秒～1時間程度好ましくは20秒～10分間程度熔融混練する。熔融混練することにより、結晶化温度が著しく上昇し、本発明のポリプロピレンの特徴が出現する。なお、熔融混練

前のパウダーでの結晶化温度は反応前と同様か、僅かに上昇するのみである。

【0039】熔融混練後は通常、粒状に切断されてペレットとされ、各種成形品の用に供されるが、熔融混練後直ちに加工され成形品とすることも可能である。なお、熔融混練前のパウダー状態で必要に応じて不活性溶媒で洗浄した後、乾燥してから熔融混練することも可能である。

【0040】また熔融混練する際には、必要に応じて加熱熔融前に酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤等の各種添加剤を配合することができる。

【0041】前記の方法でも本発明のポリプロピレンが得られるが、反応終了後、熔融混練化する前に、反応生成物を引き続いて不活性ガス雰囲気下、必要に応じて攪拌条件下において、 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ にて加熱後処理することが、本発明の望ましい態様である。処理時間は10分間～2時間、好ましくは15分間～1時間が適当である。該加熱後処理により、反応効率が増すとともに、得られるポリプロピレンの臭気が一層低下する外、経時変化の少ない安定化したポリプロピレンが得られる。

【0042】上述した方法により目的とする本発明のポリプロピレンが得られるが、該ポリプロピレンは、既述した特徴を有していなければならない。これらの特徴を満たさないと本発明の目的を達成することができない。

【0043】かくして得られた本発明の高熔融張力ポリプロピレンは、熔融張力と結晶化温度が高く、剛性および成形性に優れ、しかも成形品として使用した後、再熔融してリサイクル使用することも可能であるため、特に中空成形、発泡成形、押し出し成形に好適であるが、該成形分野に限らず、射出成形、T-ダイ成形、熱成形等により、中空容器等の各種容器、フィルム、シート、パイプ、繊維等の各種成形品の用に供することができる。

【0044】

【作用】本発明のポリプロピレンを得る際の反応機構については、現時点では不明であるが、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートから生じるラジカルが、ポリプロピレンに対して何等かの相互作用を起こし、更に熔融混練することにより、公知のポリプロピレンには見られない、本発明のポリプロピレンに特徴的な熔融挙動および結晶化挙動を現出せしめているものと推定される。

【0045】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。実施例、比較例において用いられている用語の定義および測定方法は以下の通りである。

(1) 固有粘度： $[\eta]$ 、既述の方法により測定した。

(単位： dl/g)

(2) 重量平均分子量： (M_w) 、既述の方法により測

定した。

(3) 分岐度指数: (g)、既述の方法により測定した。

(4) 熔融張力: (MS)、既述の方法により測定した。(単位: gf)

(5) 融点: (Tm)、既述の方法により測定した。(単位: °C)

(6) 結晶化温度: (Tc)、既述の方法により測定した。(単位: °C)

(7) 剛性: ポリプロピレンペレットを射出成形機で溶融樹脂温度 230°C、金型温度 50°C で JIS 形のテストピースを作成し、該テストピースについて湿度 50%、室温 23°C の室内で 72 時間放置した後、JISK 7230 に準拠して曲げ弾性率を測定した。(単位: kgf/cm²)

【0046】実施例 1

傾斜羽根を備えた攪拌機付き反応器を窒素ガスで置換した後、特公昭 59-28573 号公報における実施例 1 記載の方法で得られた三塩化チタン組成物とジエチルアルミニウムクロライド、および第三成分としてジエチレングリコールジメチルエーテルを組み合わせた触媒を用いて、n-ヘキサン中でプロピレンをスラリー重合して得られた、固有粘度 $[\eta]$ が 1.67 dl/g、平均粒径が 150 μ m のプロピレン単独重合体パウダー 10 kg を入れた。ついで反応器内を真空にしてから窒素ガスを大気圧まで供給する操作を 10 回繰り返した後、攪拌しながら窒素ガス雰囲気下、25°C にてトルエン溶液中濃度 70 重量% のジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 0.35 モルを添加混合した。引き続いて反応器内の温度を 120°C に昇温し、同温度にて 30 分

間反応させた。反応時間経過後、反応器内の温度を更に 135°C に昇温し、同温度にて 30 分間後処理を行った。後処理後に反応器を室温まで冷却してから反応器を開放し、ポリプロピレンを得た。該ポリプロピレンの融点 (Tm) と結晶化温度 (Tc) を測定したところ、それぞれ 161.4°C、117.2°C であった。引き続いて、得られたポリプロピレン 100 重量部に対して、テトラキス [メチレン-3-(3'-5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] メタン 0.1 重量部、およびステアリン酸カルシウム 0.1 重量部を混合し、該混合物をスクリーン径 40mm の押出造粒機を用いて 230°C にて造粒し、ペレットとした。該ペレットについて各種物性を評価測定したところ、X 線回折法による結晶化度は 64%、重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) は 5.6 であった。その他の結果は表 1 に示した。

【0047】実施例 2, 3

実施例 1 において、反応に用いるポリプロピレンの固有粘度、および反応条件と後処理条件を表に示したように変化させたこと以外は実施例 1 と同様にしてポリプロピレンペレットを得た。

【0048】比較例 1~3

実施例 1~3 において、原料として用いたプロピレン単独重合体にジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを反応させることなく、そのまま実施例 1 と同様に造粒し、ペレットを得た。

【0049】以上の実施例 1~3、および比較例 1~3 の条件および結果を表 1 に示す。

【0050】

【表 1】

実施例および 比較例No.		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
反応 条件	過酸化合物種	注1 EHPC	EHPC	EHPC	—	—	—
	過酸化合物量 ($\text{MHA}/100\text{g}$ 重合体)	3.5	2.0	7.0	—	—	—
	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	120	90	140	—	—	—
	反応時間 (分)	30	60	20	—	—	—
	加熱後処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	135	140	120	—	—	—
	加熱後処理時間 (分)	30	20	60	—	—	—
	反応前ポリプロピレンの 固有粘度 [η] (dl/g)	1.67	2.38	1.30	1.67	2.38	1.30
得 ら れ た ポ リ プ ロ ピ レ ン	固有粘度 [η] (dl/g)	1.68	2.38	1.28	1.67	2.37	1.30
	重量平均分子量 (Mw) $\times 10^{-4}$	31.3	47.0	23.6	31.4	46.6	23.7
	分岐度指数 (g)	1.01	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00
	溶融張力 (MS) (gf)	7.2	11.5	2.1	0.5	2.4	0.2
	融点 (T_m) ($^{\circ}\text{C}$)	161.8	161.2	162.0	161.4	161.2	161.5
	結晶化温度 (T_c) ($^{\circ}\text{C}$)	129.4	128.1	130.0	117.0	116.8	117.2
	キシレン抽出残率 (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	曲げ弾性率 (kgf/cm^2)	16000	14000	16500	14600	13200	15000

注1 EHPC: ジー2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート

【0051】比較例4

実施例1において、ジー2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートに代えて、半減期が1分間の時での分解温度が85 $^{\circ}\text{C}$ 、半減期が1時間の時での分解温度が57 $^{\circ}\text{C}$ である、ジー3-メトキシブチルパーオキシジカーボネートを用いること以外は実施例1と同様にして反応、
40 後処理を行った。

【0052】比較例5

実施例1において、ジー2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートに代えて、半減期が1分間の時での分解温度が93 $^{\circ}\text{C}$ 、半減期が1時間の時での分解温度が61 $^{\circ}\text{C}$ である、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートを用いること以外は実施例1と同様にして反応、後処理を

行った。

【0053】比較例6

実施例1において、ジー2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートに代えて、半減期が1分間の時での分解温度が112 $^{\circ}\text{C}$ 、半減期が1時間の時での分解温度が73 $^{\circ}\text{C}$ である、t-ブチルパーオキシピバレートを用いること以外は実施例1と同様にして反応、後処理を行った。

【0054】以上の比較例4～6の条件および結果を表2に示す。

【0055】

【表2】

実施例および 比較例No.		比較例 4	比較例 5	比較例 6
反応 条件	過酸化物質種	注2 MBPC	注3 DIPC	注4 TBPP
	過酸化物質 量 ($\text{ml}/100\text{g}$ 重合体)	3.5	3.5	3.5
	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	120	120	120
	反応時間 (分)	30	30	30
	加熱後処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	135	135	135
	加熱後処理時間 (分)	30	30	30
	反応前ポリプロピレンの 固有粘度 [η] (dl/g)	1.70	1.67	1.67
得 ら れ た ポ リ プ ロ ピ レ ン	固有粘度 [η] (dl/g)	1.67	1.67	1.65
	重量平均分子量 ($\text{Mw}) \times 10^{-4}$	31.3	31.4	31.0
	分岐度指数 (g)	1.00	1.00	1.00
	溶解度力 (MS) (gf)	0.6	1.1	0.4
	融点 (T_m) ($^{\circ}\text{C}$)	161.2	161.3	161.0
	結晶化温度 (T_c) ($^{\circ}\text{C}$)	123.6	127.2	121.2
	キシレン抽出残率 (%)	0.0	0.0	0.0
	曲げ弾性率 (kgf/cm^2)	14600	14700	14500

注2 MBPC: ジー3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート

注3 DIPC: ジイソプロピルパーオキシジカーボネート

注4 TBPP: トーブチルパーオキシビバレート

【0056】実施例4

実施例1において、反応に用いるポリプロピレンとして、特開昭62-104812号公報における実施例1記載の方法で得られた塩化マグネシウム担持型チタン触媒成分とトリエチルアルミニウム、および第三成分としてジイソプロピルジメトキシシランを組み合わせた触媒を用いて、プロピレンおよびエチレンを気相重合して得られた、エチレン単位含有量が0.2重量%、固有粘度 [η] が1.70 dl/g、平均粒径が800 μm のプ

ロピレン-エチレンランダム共重合体パウダー10kgを用いること以外は実施例1と同様にしてポリプロピレンペレットを得た。

【0057】比較例7

実施例4において、原料として用いたプロピレン-エチレンランダム共重合体にジー2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを反応させることなく、そのまま実施例4と同様に造粒し、ペレットを得た。

【0058】実施例5

実施例1において、原料として用いたプロピレン単重合体に代えて、エチレン単位含有量が3.2重量%、ブテン-1単位含有量が2.5重量%、固有粘度 $[\eta]$ が1.60dl/g、平均粒径が190 μ mのプロピレン-エチレン-ブテン-1ランダム共重合体パウダー10kgを用いること、および反応条件と後処理条件を表3に示したように変えたこと以外は実施例1と同様にしてポリプロピレンペレットを得た。

【0059】比較例8

*

*実施例5において、原料として用いたプロピレン-エチレン-ブテン-1ランダム共重合体にジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを反応させることなく、そのまま実施例5と同様に造粒し、ペレットを得た。

【0060】以上の実施例4、5および比較例7、8の条件および結果を表3に示す。

【0061】

【表3】

実施例および比較例No.		実施例4	比較例7	実施例5	比較例8
反応条件	過酸化物种	注5 EHPC	—	EHPC	—
	過酸化物种量 (ミリモル/100g 重合体)	3.5	—	3.5	—
	反応温度(℃)	120	—	80	—
	反応時間(分)	30	—	45	—
	加熱後処理温度(℃)	135	—	110	—
	加熱後処理時間(分)	30	—	60	—
反応前ポリプロピレンの固有粘度 $[\eta]$ (dl/g)		1.70	1.70	1.60	1.60
得られたポリプロピレン	固有粘度 $[\eta]$ (dl/g)	1.70	1.71	1.60	1.60
	重量平均分子量 (M_w) $\times 10^{-4}$	32.0	32.2	30.3	30.0
	分岐度指数(g)	1.00	1.00	1.00	1.00
	溶融張力(MS) (gf)	6.0	0.5	6.2	0.5
	融点(T_m) (℃)	162.5	162.0	135.5	135.6
	結晶化温度(T_c) (℃)	127.5	115.2	109.9	96.8
	キシレン抽出残率 (%)	0.0	0.0	0.1	0.0
	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	16400	15200	9300	8200

注5 EHPC: ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート

【0062】実施例6

実施例1と同様にして得た本発明のポリプロピレン100重量部に、テトラキス[メチレン-3-(3'-5'

-ジ-*t*-ブチル-4'-*o*-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、および発泡核剤としてタルク0.1重

量部を混合し、該混合物をスクリー径 6.5 mm および押出機温度 230℃ に設定された単軸押出機に供給した。そして押出機の途中から発泡剤として 1, 1, 2, 2-テトラフルオロジクロロエタンを 22 重量部圧入した。押出機に装着された、径が 5 mm のノズル状の金型を用い、金型温度 155℃ にて押出発泡成形を行った。得られた発泡体の表面は平滑で、しかも異常気泡は認められず均一な気泡を有していた。

【0063】比較例 9

実施例 6 において、本発明のポリプロピレンに代えて、原料として用いたプロピレン単独重合体をそのまま使用すること以外は同様に押出発泡成形を行ったところ、得られた発泡体はガス抜けが発生して外観不良であり、しかも大きな鬆があり、使用に供することのできない不満足なものであった。

【0064】実施例 7

実施例 4 と同様にして得たプロピレン-エチレンランダム共重合体ペレットについて、260℃ にて T-ダイ付きのスクリー径が 6.5 mm である押出機を用いて、押出シーティングを行い、厚さ 0.5 mm のシートを得た。次にシートの加熱真空成形性をモデル的に評価するため、該シートを 40 cm 四方の枠に固定し、210℃ の恒温室に入れて、挙動を観察した。シートは加熱により、中央部が垂下し始め、40 mm 垂下したところで、垂下が停止し、逆に垂下部が上昇した。更に時間を経過すると再びシートは垂下し始め、以後は垂下するのみであった。一度垂下したシートが戻る挙動を示したところで、該シートは加熱真空成形性に優れていることが判明した。

【0065】比較例 10

*30

* 実施例 7 において、本発明のポリプロピレンに代えて、比較例 7 と同様にして得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体のペレットを用いること以外は同様にしてシートを得た。該シートについて実施例 7 と同様に加熱挙動を観察したところ、シートは垂下したままであり、戻る挙動が見られず加熱真空成形性に劣っていた。

【0066】実施例 8

本発明の成形品をリサイクル使用するために実施例 1 と同様にして、曲げ弾性率測定用の試験片を多数作成し、該射出成形試験片を粉碎機にかけて得られた試験片粉碎物が 10 重量%、および実施例 1 と同様にして得たポリプロピレンペレット 90 重量% からなるポリプロピレン組成物を、スクリー径が 6.5 mm のダイレクトブロー成形機を使用し、成形温度 220℃、金型温度 20℃ にて内容積 20 l の灯油缶を中空成形したところ、パリソンはドローダウンすることなく厚さのムラがない均質な中空成形品が得られた。

【0067】比較例 11

実施例 8 において、ポリプロピレンとして比較例 1 と同様にして得たポリプロピレンペレットを用いること以外は、実施例 8 と同様にして中空成形したところ、パリソンが大きくドローダウンしてしまい、中空成形が不可能であった。

【0068】

【発明の効果】 前述した実施例からも明らかなように、本発明のポリプロピレンは熔融張力と結晶化温度が高く、剛性および成形性に優れており、従来のポリプロピレンでは限定されていた用途分野を広げることが可能である。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB 名)

C08F 10/06
C08F 110/06
C08F 210/06
C08F 8/50
C08L 23/10 - 23/14
C08J 3/24 - 3/26
CA (STN)